

51

10609456

Int. Cl.:

C 08 g, 33/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 33/02

(D4)

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 330 452

Aktenzeichen: P 23 30 452.1

Anmeldetag: 15. Juni 1973

Offenlegungstag: 17. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 21. Juni 1972

33

Land: Frankreich

31

Aktenzeichen: 7222291

54

Bezeichnung: Polybenzoxazole und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: L'Etat Francais represente par le Delege Ministeriel
pour l'Armement, Paris

Vertreter gem. § 16 PatG. Prinz, E., Dipl.-Ing.; Hauser, G., Dr.rer.nat.; Leiser, G., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Bellmann, Günter Gert, Genf (Schweiz);
Groult, Alain Maurice, Annemasse (Frankreich);
Arendt, John Harry, Collonge-Bellerive (Schweiz)

DT 2 330 452

Dipl.-Ing. Egon Prinz
Dr. Gertrud Hauser
Dipl.-Ing. Gottfried Leiser
Patentanwälte

8000 München 50, 14. Juni 1973
Erasoergasse 10

2330452

Telegramme: Labyrinth München
Telefon: 43 15 10
Tele: 5 212 226 priv. d.
Postfachkonto: München 117078
Bank: Deutsche Bank, München, 66/05000

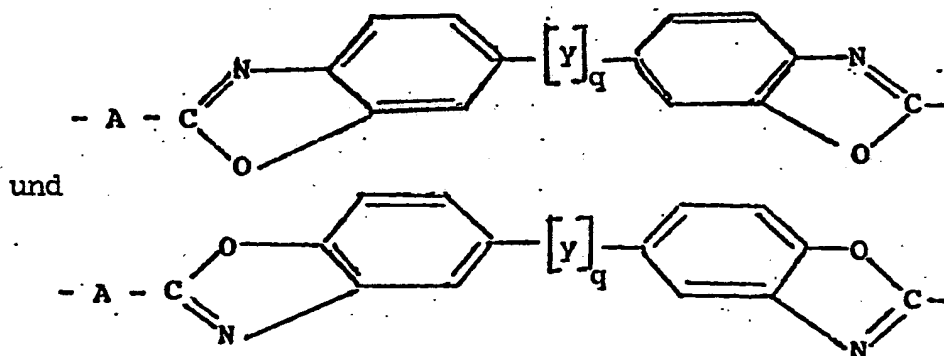
L'Etat Français représenté par le Délégué
Ministériel pour l'Armement

10 rue Saint-Dominique
Paris 7e/Frankreich

Unser Zeichen: E 753

Polybenzoxazole und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Polybenzoxazol, das aus macromolekulare Ketten bildenden wiederkehrenden Einheiten besteht und einer der beiden folgenden Formeln entspricht:



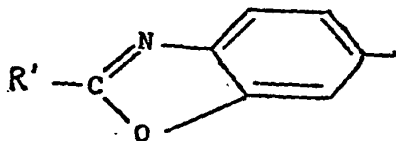
worin y ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe und q 0 oder 1 bedeutet; A ist eine zweiwertige organische Gruppe.

Dr.Ha/Mk

309883/0996

Man kennt solche Polybenzoxazole, in welchen A eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe oder eine Kombination solcher Gruppen ist.

Infolge der Anwesenheit von Benzoxazolgruppen



besitzen die bekannten Polybenzoxazole in der Regel eine erhöhte Wärmestabilität und Oxidationsbeständigkeit gegenüber Luft, insbesondere wenn R' eine aromatische oder eine überwiegend aromatische Gruppe ist. Diese Eigenschaft macht diese Polymeren besonders nützlich, vor allem für die Herstellung von Folien, Filmen und Schutzüberzügen, die insbesondere in der Technik zur Isolierung von Leiterkabeln und elektrischen Wicklungen in Vorrichtungen bestimmt sind, die eine hohe Temperatur aushalten müssen. Die anderen Eigenschaften der Polybenzoxazole, insbesondere ihre Dielektrizitätskonstante, ihre mechanische Festigkeit bei üblicher Temperatur und bei hoher Temperatur, ihre Inertheit gegenüber chemischem Angriff und gegenüber der Einwirkung organischer Lösungsmittel sind ebenfalls sehr vorteilhaft.

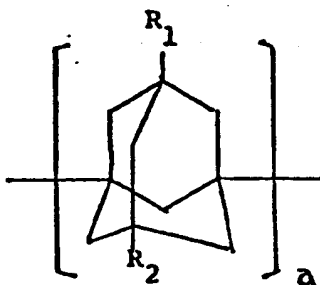
Jedoch sind die bekannten Polybenzoxazole, insbesondere die aromatischen Polybenzoxazole, in der Regel sehr stark gefärbt, was ihre Verwendung für bestimmte Zwecke unmöglich macht, nämlich da, wo durchscheinende oder höchstens sehr schwach gefärbte Stoffe verwendet werden sollen. Das trifft beispielsweise auf das Gebiet der Luftfahrt oder der Raumfahrt zu und insbesondere auf die Herstellung von Fenstern oder Suchern oder von

durchsichtigen oder durchscheinenden Schutzlacken.

Andererseits sind die aliphatischen Polybenzoxazole zwar in zahlreichen organischen Lösungsmitteln löslich, was im Hinblick auf ihre Verwendung sehr günstig ist und insbesondere ihre Verwendung in Form von Filmen oder Überzügen ermöglicht, sie beginnen jedoch sich bei viel niedrigeren Temperaturen als die aromatischen Polybenzoxazole zu zersetzen; diese letzteren wiederum sind in den organischen Lösungsmitteln unlöslich und können nur in sehr starken chemischen Mitteln, beispielsweise in konzentrierter Schwefelsäure, gelöst werden.

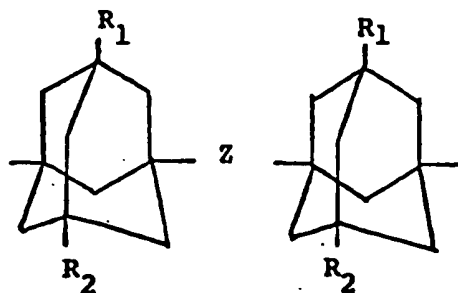
Das Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines farblosen oder höchstens sehr schwach gefärbten Polybenzoxazols mit einer Beständigkeit gegen Wärmezersetzung von gleicher Größenordnung wie die aromatischen Polybenzoxazole und mit einer Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln die etwa gleich der aliphatischen Polybenzoxazole ist, wobei die erfindungsgemässen Polybenzoxazole übrigens physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften besitzen, die mindestens ebenso gut sind wie die der bekannten Polybenzoxazole.

Das erfindungsgemäße Polybenzoxazol kennzeichnet sich dadurch, daß die Gruppe A einer der beiden folgenden Formeln entspricht:



2330452

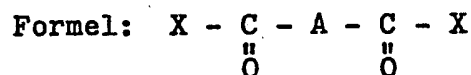
und



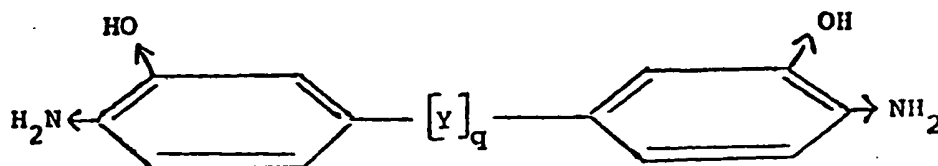
worin a eine ganze Zahl von höchstens 3 ist, R_1 und R_2 die folgenden Atome oder Gruppen bedeuten: H, Alkyl mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, CF_3 , $Si(R_3)_3$, Adamantyl, Phenyl, Alkoxy mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, $-O-Si(R_3)_3$, worin R_3 ein Phenylrest oder ein Alkylrest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen ist und Z bedeutet ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe.

Das Ziel der Erfindung wird somit durch die Anwesenheit mindestens einer Adamantylgruppe in jeder wiederkehrenden Einheit des Polybenzoxazols erreicht, das heißt einer von Adamantan (Tricyclo $[3,3,1,1^{5,7}]$ decan) abgeleiteten Gruppe.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polybenzoxazols, bei welchem man in äquimolaren Anteilen mindestens eine Verbindung der allgemeinen



in welcher A eine zweiwertige organische Gruppe und X ein Halogen oder eine Gruppe der Formel $-OR$, bedeutet, worin R eines der folgenden Atome oder Gruppen ist: H, Alkyl mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl und Benzyl, mit mindestens einem aromatischen Bis-ortho-hydroxyamin der allgemeinen Formel

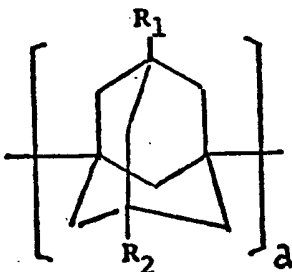


309883/0996

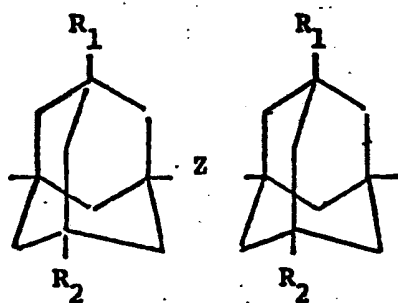
reagieren läßt, in welcher die Pfeile eine Isomerie anzeigen, Y ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe und Q 0 oder 1 ist.

Ein solches Verfahren ist bereits für den Fall bekannt, daß A eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe oder eine Kombination solcher Gruppen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß die Gruppe A einer der beiden folgenden Formeln entspricht:



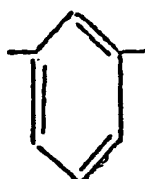
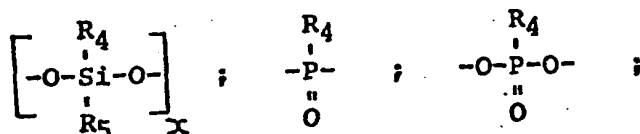
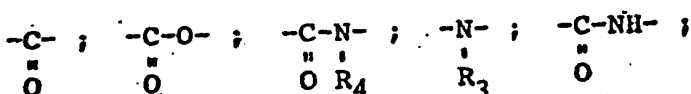
und



worin a eine ganze Zahl von höchstens 3 ist, R_1 und R_2 eines der folgenden Atome oder der folgenden Gruppen bedeuten: H, Alkyl mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, CF_3 , $Si(R_3)_3$, Adamantyl, Phenyl, Alkoxy mit höchstens

20 Kohlenstoffatomen, $-O-Si(R_3)_3$, worin R ein Phenylrest oder ein Alkylrest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen ist; Z bedeutet in der Formel ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe.

Vorzugsweise wählt man die Ausgangsstoffe bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens so, daß man ein Polybenzoxazol mit einer höchstmöglichen Wärmestabilität erhält. Zu diesem Zweck sind die mit Y und X bezeichneten Atome oder Gruppen vorzugsweise die folgenden:

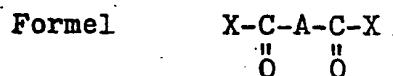


und



sowie thermostabile Kombinationen dieser Atome oder Gruppen; R_4 und R_5 bedeuten jeweils eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Phenoxygruppe und X ist eine ganze Zahl von höchstens 3.

Man verwendet somit als Verbindung der allgemeinen



vorzugsweise eine der folgenden Disäuren oder

eines der folgenden Dihalogenide, insbesondere die Dichloride oder auch die entsprechenden Alkyldiester von Phenol oder Benzyl:

Dicarboxy-1,3-adamantan
 Dimethyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan
 Di-trifluormethyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan
 Dimethoxy-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan
 Di-trimethylsilyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan
 Di-trimethylsiloxo-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan
 Diphenyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan
 Dicarboxy-3,3'-bi-adamantan
 Tetramethyl-3,3',5,5'-dicarboxy-7,7'-bi-adamantan
 Tetrakis-(trifluormethyl)-3,3',5,5'-dicarboxy-7,7'-bi-adamantan
 Tetrakis-(trimethylsilyl)-3,3',5,5'-dicarboxy-7,7'-bi-adamantan
 Tetrakis-(trimethylsiloxo)-3,3',5,5'-dicarboxy-7,7'-bi-adamantan
 Tetramethoxy-3,3',5,5'-dicarboxy-7,7'-bi-adamantan
 Tetraphenyl-3,3',5,5'-dicarboxy-7,7'-bi-adamantan
 Dicarboxy-3,3'-diadamantyläther
 Dicarboxy-3,3'-diadamantylketon
 Dicarboxy-3,3'-diadamantylsulfon
 Dicarboxy-3,3'-diadamantyldifluormethan
 Bis-(carboxy-3-adamantyl)-1,4-benzol
 Dimethyl-bis-(carboxy-3-adamantyl)silan
 Diphenyl-bis-(carboxy-3-adamantyl)silan
 Dimethyl-bis-(carboxy-3-adamantoxo)silan
 Diphenyl-bis-(carboxy-3-adamantoxo)silan
 Dimethyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantyläther
 Dimethyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantylketon
 Dimethyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantylsulfon
 Dimethyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantyldifluormethan
 Bis-(methyl-3-carboxy-5-adamantyl)-1,4-benzol
 Dimethyl-bis-(methyl-3-carboxy-5-adamantyl)-silan
 Diphenyl-bis-(methyl-3-carboxy-5-adamantyl)-silan

Dimethyl-bis-(methyl-3-carboxy-5-adamantox)-silan
Diphenyl-bis-(methyl-3-carboxy-5-adamantox)-silan
Diphenyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantylaether
Diphenyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantylketon
Diphenyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantylsulfon
Diphenyl-3,3'-dicarboxy-5,5'-diadamantyldifluormethan
Bis-(phenyl-3-carboxy-5-adamantyl)-1,4-benzol
Dimethyl-bis-(phenyl-3-carboxy-5-adamantyl)-silan
Diphenyl-bis-(phenyl-3-carboxy-5-adamantyl)-silan
Dimethyl-bis-(phenyl-3-carboxy-5-adamantox)-silan
Diphenyl-bis-(phenyl-3-carboxy-5-adamantox)-silan

Als aromatisches Bis-ortho-hydroxyamin verwendet man
vorzugsweise eine der folgenden Verbindungen:

Dihydroxy-3,3'-benzidin
Diamino-3,3'-dihydroxy-4,4'-diphenyl
Dihydroxy-3,3'-diamino-4,4'-diphenylsulfon
Diamino-3,3'-dihydroxy-4,4'-diphenylsulfon
Dihydroxy-3,3'-diamino-4,4'-diphenylaether
Diamino-3,3'-dihydroxy-4,4'-diphenylaether
Dihydroxy-3,3'-diamino-4,4'-benzophenon
Diamino-3,3'-dihydroxy-4,4'-benzophenon
Dihydroxy-3,3'-diamino-4,4'-diphenylthioaether
Diamino-3,3'-dihydroxy-4,4'-diphenylthioaether
Diamino-3,3'-dihydroxy-4,4'-diphenyldifluormethan
Dihydroxy-3,3'-diamino-4,4'-diphenyldifluormethan
Bis-(amino-3 hydroxy-4 phenyl)-1,3-adamantan
Dimethyl-1,3 bis-(amino-3 hydroxy-4 phenyl)-5,7-adamantan
Dimethyl-bis-(amino-3 hydroxy-4 phenyl)-silan
Dimethyl-bis-(hydroxy-3 amino-4 phenyl)-silan
Diphenyl-bis-(amino-3 hydroxy-4 phenyl)-silan
Diphenyl-bis-(hydroxy-3 amino-4 phenyl)-silan
Dimethyl-bis-(amino-3 hydroxy-4 phenoxy)-silan
Dimethyl-bis-(hydroxy-3 amino-4 phenoxy)-silan
Diphenyl-bis-(amino-3 hydroxy-4 phenoxy)-silan
Diphenyl-bis-(hydroxy-3 amino-4 phenoxy)-silan

Man kann die aromatischen Bis-ortho-hydroxyamine entweder in der Form verwenden, in welcher die Aminogruppen frei sind oder in der Form, in welcher diese Gruppen mit einer starken Mineralsäure, z.B. Salzsäure, ein Salz gebildet haben. Dieser letztere Fall besitzt den Vorteil einer leichteren Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab, indem die Handhabung und die Lagerung des Ausgangsstoffs erleichtert wird. Die Aminsalze, z.B. die Chlorhydrate von Amin sind nämlich stabiler als die entsprechenden Amine. Die einzigen Nachteile bei der Verwendung der Amine in Form von Salz besteht in der Notwendigkeit, gegebenenfalls eine größere Menge organische Base für die Polykondensationsreaktion einsetzen zu müssen und darin, daß man manchmal Zwischenprodukte bildende Copolymerisate (Polyamide) mit einem weniger hohen Molekulargewicht erhält, als wenn man das Amin im freien Zustand verwendet.

Gemäß einer ersten Ausführungsform des Verfahrens, die übrigens die bevorzugte Ausführungsform darstellt, verwendet man als erste Ausgangsverbindung ein oder mehrere Säurehalogenide der Formel

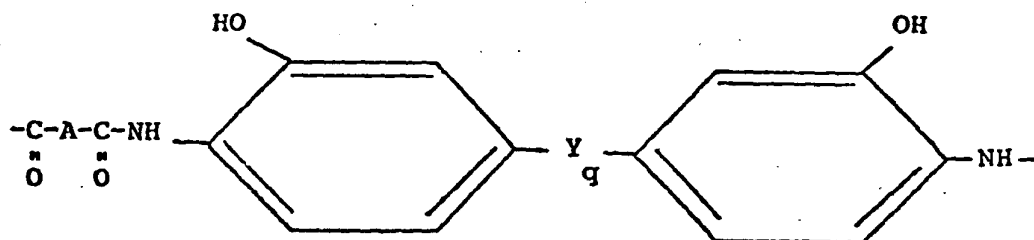
$$\begin{array}{cc} \text{X}-\text{C}-\text{A}-\text{C}-\text{X} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$

und man bewirkt die Reaktion in zwei verschiedenen Phasen, wovon die erste in einer Polykondensation besteht, bei der man ein lösliches und filmbildendes Polyhydroxyamid erhält und wovon die zweite in einer Umwandlung des Zwischenprodukts in Polybenzoxazol durch intramolekulare Cyclisierung besteht; letztere wird durch einfaches Erwärmen oder durch Einwirkung eines chemischen geeigneten Dehydratationsmittels erzielt; diese zweite Phase wird durchgeführt, nachdem das Zwischenprodukt in eine Form gebracht wurde, die der

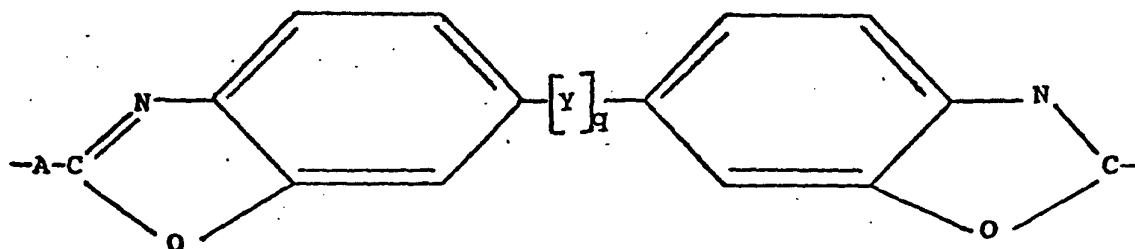
für das Endprodukt gewünschten Form entspricht, beispielsweise in Form eines Films.

Diese Ausführungsform des Verfahrens ist von großem Interesse, denn sie ermöglicht die Erzielung von Filmen aus Polybenzoxazol mit einer besonders großen mechanischen Festigkeit, da die Cyclisation von einem Strecken des Films aus Polyhydroxyamid begleitet werden kann.

Die durch Polykondensation erhaltenen Moleküle des Polyhydroxyamids bestehen aus wiederkehrenden Einheiten mit der folgenden allgemeinen Formel:



Die durch Cyclisation erhaltenen Moleküle des Polybenzoxazols bestehen aus wiederkehrenden Einheiten mit der folgenden allgemeinen Formel:



Gemäß dieser ersten Ausführungsform des Verfahrens führt man die Polykondensation in einem flüssigen Reaktionsmedium durch, das aus einer Lösung mindestens einer der

Ausgangsverbindungen in mindestens einem organischen Lösungsmittel besteht, welches mindestens eine der Ausgangsverbindungen und vorzugsweise beide Ausgangsverbindungen lösen kann, wobei dieses Lösungsmittel mit einer dieser Verbindungen nicht merklich reagiert. Als organisches Lösungsmittel kann man insbesondere die inerten polaren, bei Raumtemperatur flüssigen Lösungsmittel verwenden, die zur Gruppe der N, N-Dialkylcarboxylamide gehören, z.B. das N,N-Dimethylacetamid, das N,N-Dimethylformamid, das N,N-Diäthylacetamid, das N,N-Dimethylmethoxyacetamid usw. Man kann auch andere organische Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Hexamethylphosphotriamid, Metakresol, Pyridin usw. verwenden.

Vorzugsweise wird diese Polykondensation in Anwesenheit einer solchen Menge mindestens einer organischen Base durchgeführt, daß die durch die Reaktion erzeugte Halogenwasserstoffsäure vollständig neutralisiert wird. Als organische Base kann man jede Base verwenden, die nicht in merklichem Maße mit den Ausgangsverbindungen reagiert und deren Basizität zur Neutralisation der Halogenwasserstoffsäure ausreicht. Insbesondere kann man tertiäre Amine, z.B. Pyridin, Triäthylamin usw. verwenden. Was die Menge dieser Base anbetrifft, so verwendet man vorzugsweise 1 bis 10 Mol-% mehr als die stöchiometrische Menge.

Die zur Erzielung eines Polyhydroxyamids erforderliche Reaktionsdauer und -temperatur hängen von der genauen Art der Ausgangsverbindungen und des verwendeten Lösungsmittels ab. Im allgemeinen genügt eine Reaktionstemperatur unter 100°C. Vorzugsweise führt man sogar die Polykondensation bei einer Temperatur von etwa -10°C durch, die sogar bis

auf -20°C absinken kann, wenn man jede Cyclisierung des Polyhydroxyamids vermeiden will. Jedoch kann man die Reaktion bei einer Temperatur bis zu 200°C durchführen, insbesondere dann, wenn ein bestimmter Cyclisierungsgrad geduldet werden kann, ohne daß das Polyhydroxyamid unlöslich wird und seine filmbildenden Eigenschaften verliert. Vorzugsweise arbeitet man in einem möglichst wasserfreien Milieu.

Der Polymerisationsgrad des Polyhydroxyamids kann dadurch beliebig geregelt werden, daß man die relativen Anteile der Ausgangsverbindungen variiert oder indem man ein Kettenabbruchmittel, z.B. ein Monocarboxylderivat von Adamantan, verwendet. Führt man die Reaktion in genau äquimolaren Anteilen der Ausgangsverbindungen durch, so erhält man ein Polyhydroxyamid mit einem sehr hohen Molekulargewicht.

Im Hinblick auf die Erzielung von Filmen aus Polyhydroxyamid ist es äusserst wünschenswert, daß das Molekulargewicht des Polyhydroxyamids so ist, daß die Eigenviskosität dieses Polymeren mindestens 0,1 und vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,5 beträgt.

Die Eigenviskosität wird bekanntlich durch die folgende Relation definiert:

$$\text{Eigenviskosität} = \frac{\text{natürlicher Logarithmus} \left(\frac{\text{Viskosität der Lösung}}{\text{Viskosität d. Lösungsmitt}} \right)}{C}$$

worin C die Konzentration, ausgedrückt in Gramm Polymeres pro 100 ccm Lösung bedeutet.

Die Viskosität der Lösung des Polymeren wird bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5% in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. N,N-Dimethylacetamid, gemessen.

Die verwendete Menge organisches Lösungsmittel soll zur vollständigen Lösung mindestens einer der Ausgangsverbindungen, vorzugsweise des Bis-ortho-Hydroxyamins, ausreichen. Die besten Ergebnisse in Bezug auf die Filmbildung erhält man, wenn die Lösung 5 bis 40 Gew.-% Polymeres enthält, d.h. wenn das Lösungsmittel mindestens 60 Gew.-% der fertigen Lösung ausmacht.

Zur Bildung eines Films aus Polyhydroxyamid verwendet man vorzugsweise die Lösung dieses Polymeren in dem Reaktionsmedium der Polykondensation. Zu diesem Zweck beginnt man damit, dieses Medium von allen etwa darin enthaltenen Feststoffen zu befreien, z.B. indem man es unter Druck durch ein geeignetes Filtermedium, vorzugsweise einen porösen metallischen Sinterkörper, filtriert. Dann gießt man die so erhaltene homogene Lösung auf einen geeigneten Träger, beispielsweise eine Glasplatte, so daß sich eine Schicht mit einer Dicke zwischen 10 und 1000 Mikron ausbreitet. Gegebenenfalls kann man eine Streichleiste verwenden, um einer solchen Schicht eine vorherbestimmte gleichmässige Dicke zu verleihen. Man kann dann das Lösungsmittel verdampfen, vorzugsweise indem man allmählich unter vermindertem Druck von beispielsweise 40 mm Hg mässig erwärmt. Zu diesem Zweck kann man stufenweise bis auf eine Höchsttemperatur von nicht über 250°C erhitzen. Beispielsweise kann man nach dem folgenden Heizprogramm vorgehen: 1 Stunde bei 60°; 1 Stunde bei 80° und schliesslich 1 Stunde bei 150°C.

2330452

Man erhält so einen geschmeidigen und farblosen Film aus Polyhydroxyamid, der ausgezeichnete mechanische und chemische Eigenschaften aufweist. Ein solcher Film bleibt für gewöhnlich mit dem für den Guß verwendeten Träger verklebt, kann jedoch auch leicht von diesem Träger abgelöst werden, beispielsweise durch einfaches Eintauchen in Wasser von Raumtemperatur während etwa 20 Minuten.

Bei der Cyclisierung des Polyhydroxyamids zu Polybenzoxazol kann man mit oder ohne Ausübung einer mechanischen Spannung auf den Polyhydroxyamidfilm arbeiten.

Im ersteren Fall genügt eine Erwärmung des Films ohne vorherige Ablösung von seinem Träger und im zweiten Fall löst man den Film vor dem Erwärmen von dem Träger ab.

In beiden Fällen kann man die Cyclisierung durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 250 und 400°C unter vermindertem Druck (beispielsweise unter einem Druck von 10^{-3} Torr) oder unter Atmosphärendruck und in Anwesenheit eines inerten Gases (z.B. eines inerten Gases wie Stickstoff, Argon und dergl.) bewirken.

Vorzugsweise führt man eine solche Erhitzung allmählich und stufenweise durch. Beispielsweise kann man das folgende Erwärmungsprogramm anwenden für den Fall, daß die Cyclisierung ohne mechanische Spannung und unter vermindertem Druck (10^{-3} Torr) erfolgt: 2 Stunden bei 300°C dann 3 Stunden bei 350°C. Wenn die Cyclisierung unter Anwendung mechanischer Spannung unter einer inerten Atmosphäre erfolgt, kann man das folgende Wärmeprogramm befolgen: 1 Stunde bei 150°C; 2 Stunden bei 250°C; 1 Stunde bei 300°C und schliesslich 2 Stunden bei 350°C.

309883/0996

Mittels Infrarotspektrofotometrie kann man das vollständige Verschwinden der Amidgruppen nach einer unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen durchgeführten Cyclisierungsbehandlung feststellen.

Filme aus Polybenzoxazolderivaten von Adamantan, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten wurden, besitzen eine ausgezeichnete Wärmestabilität sowohl in Luft als auch in inerter Atmosphäre. Ihre Zersetzungstemperatur in Luft beträgt in der Regel mindestens 400°C.

Die mechanischen Eigenschaften dieser Filme sind ebenfalls ausgezeichnet, insbesondere was die Bruchbelastung und den Elastizitätsmodul betrifft. Die Filme, die unter Anwendung einer mechanischen Spannung cyclisiert wurden, besitzen in der Regel eine höhere Bruchbelastung als die ohne Spannungsanwendung cyclisierten.

Gemäß zwei anderen Ausführungsformen des Verfahrens führt man die Polykondensation und die Cyclisierung in einer einzigen Verfahrensstufe durch.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung verwendet man so als erste Ausgangsverbindung ein oder mehrere Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel

$$\text{HO} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{A} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OH}$$

worin A die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt und man läßt diese Verbindung mit mindestens einem freien Bis-ortho-hydroxyamin bei einer Temperatur zwischen 100 und 250°C in einem Reaktionsmedium reagieren, das eine ausreichende Menge mindestens eines Dehydratationsmittels, z.B. einer Polyphosphorsäure, enthält.

$$\begin{array}{ccccccc} X & - & C & - & A & - & C & - & X \\ & & \parallel & & & & \parallel & & \\ & & O & & & & O & & \end{array}$$

Beispiel 1

309883 / 0:996

abfiltriert, dann nacheinander mit Wasser, Methanol und Aether gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Die Eigenviskosität einer 0,5 %-igen Lösung dieses "Vorpolymerisats" in N,N-Dimethylacetamid, gemessen bei 25°C, beträgt 1,13.

Aus einer 10 Gew. %-igen Lösung dieses Polymeren in N,N-Dimethylacetamid stellt man einen Film her. Zu diesem Zweck befreit man die Lösung von etwa anwesenden Staubteilchen und Feststoffen, indem man sie unter Druck durch eine Metallfritte filtriert, worauf man die Lösung auf einer Glasplatte mit Hilfe einer Streichleiste ausbreitet. Dann bringt man die so mit einer Schicht aus der Lösung des Vorpolymerisats bedeckte Platte in einen Vakuumtrockenofen, in welchem man den Druck auf 40 mm Hg erniedrigt. Unter konstantem Druck unterwirft man dann die Platte dem folgenden Heizprogramm: 1 Stunde bei 60°C; 1 Stunde bei 80°C und 1 Stunde bei 150°C.

Man erhält dabei einen farblosen Film von ausgezeichneter Qualität, den man leicht von der Glasplatte durch vorheriges 20-minütiges Eintauchen des Ganzen in Wasser von Raumtemperatur von der Glasplatte ablösen kann.

Die mechanischen Eigenschaften dieses Films sind ausgezeichnet, wie dies an Proben mit standardisierten Abmessungen (6 x 50 mm) mit einer Zuggeschwindigkeit von 10%/Minute bei einer Temperatur von 24°C (Tabelle 1) durchgeführte Zugversuche zeigen.

Tabelle 1: Zugversuche bei 24°C an einem Polyhydroxyamid-film

Dicke (μ)	37
Bruchbelastung (kg/mm^2)	12,3
Bruchdehnung (%)	11
Elastizitätsmodul (kg/mm^2)	473

Der vorstehend beschriebene Film besteht tatsächlich aus einem Polyhydroxyamid, wie dies sein Infrarotspektrum bestätigt, das die charakteristischen Banden der Amidgruppen aufweist, nämlich die charakteristischen Banden für die folgenden Werte (ausgedrückt als reziproker Wert ihrer Wellenlänge):

NH "stretching"	3.430 cm^{-1}
>C=O	1.645 cm^{-1}
NH Deformation	1.510 cm^{-1}

Ausgehend von einem wie vorstehend beschrieben hergestellten Film aus "Vorpolymerisat" stellt man einen Film aus Polybenzoxazol durch Cyclisierung unter Ziehen auf folgende Weise her: Man gibt eine Probe von noch auf dem Träger fixiertem Film aus "Vorpolymerisat" in einen mit Stickstoff gefüllten geschlossenen Behälter der mit einem Einlaß und einem Auslaß für dieses inerte Gas versehen ist. In diesem Behälter unterwirft den immer noch auf seinem Träger befindlichen Film dem folgenden Temperaturprogramm: 1 Stunde bei 150°C; 2 Stunden bei 250°C; 1 Stunde bei 300°C und 2 Stunden bei 350°C. Während der ganzen Dauer der Cyclisierung läßt man einen leichten Stickstoffstrom durch den Behälter fließen.

Nach Abkühlung löst man den Film von seinem Träger durch 20-minütiges Eintauchen des Ganzen in Wasser ab. Unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen verlief die Cyclisierung des Polyhydroxyamidfilms zu Polybenzoxazol vollständig, wie das die Abwesenheit von Amidbanden im IR-Spektrum zeigt.

Die mechanischen Eigenschaften dieses Polybenzoxazolfilms auf Adamantanbasis sind bemerkenswert, wie dies die unter den gleichen Bedingungen wie bei dem Film aus Vorpolymerisat durchgeführten Zugversuche zeigen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Zugversuche bei 24°C an einem durch Cyclisierung unter Stickstoff erhaltenen Film aus Polybenzoxazol

Dicke (μ)	32
Bruchbelastung (kg/mm^2)	10,5
Bruchdehnung (%)	7,6
Elastizitätsmodul (kg/mm^2)	305

Die Wärmestabilität dieses Polybenzoxazolfilms auf der Basis von Adamantan ist ebenfalls bemerkenswert. Man kann diese Stabilität veranschaulichen, indem man eine Probe des Polymeren in einer Atmosphäre aus trockener Luft oder inertem Gas, z.B. Stickstoff, von Umgebungstemperatur bis auf eine Temperatur von über 800°C mit einer Geschwindigkeit von 3°C/Minute erhitzt und den prozentualen Gewichtsverlust mißt.

Man beobachtet unter diesen Bedingungen einen Beginn der Zersetzung in Luft bei 400°C und einen Gewichtsverlust

2330452

von 10 % bei 465°C, was eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber atmosphärischer Oxidation beweist.

In Stickstoff beobachtet man einen Gewichtsverlust von 10% erst bei 500°C und von 40% bei 600°C.

Hält man eine Probe des Polymeren 8 Stunden auf 350°C in Luft, so beträgt der Gewichtsverlust weniger als 10%. Nach einer solchen Behandlung besitzt die Probe noch eine gute Flexibilität.

Beispiel 2

Ein Film aus etwa wie in Beispiel 1 beschrieben hergestelltem Vorpolymerisat wird ohne mechanische Spannung cyclisiert, nachdem das Vorpolymerisat von seinem Träger durch 20-minütiges Eintauchen in Wasser abgelöst worden war. Der Film wird entweder unter einem Vakuum von 10^{-3} mm Hg oder unter einer inerten Atmosphäre, z.B. Stickstoff, durch zweistündiges Erhitzen auf 300°C, dann dreistündiges Erhitzen auf 350°C cyclisiert. Die mechanischen Eigenschaften eines unter diesen Bedingungen cyclisierten Films sind die folgenden:

Tabelle 3: Zugversuche bei 240°C an einem ohne mechanische Spannung unter einem Vakuum von 10^{-3} mm Hg cyclisierten Polybenzoxazolfilm

Dicke μ	13
Bruchbelastung (kg/mm ²)	10,4
Bruchdehnung (%)	5,6
Elastizitätsmodul (kg/mm ²)	320

309888/0996

Die Wärmeeigenschaften sind etwa die gleichen wie diejenigen des Polybenzoxazolfilms, dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben ist.

Beispiel 3

Man geht wie in Beispiel 1 vor, verwendet jedoch an Stelle des freien Amins das Dichlorhydrat von Dihydroxy-3,3' benzidin.

Man mischt 8 Millimol des Säurechlorids (2,3136 g) und 8 Millimol des Dichlorhydrats des Dihydroxy-3,3' benzidin in 50 ccm N,N'-Dimethylacetamid bei -10°C unter einer inerten Atmosphäre. Dann gibt man während 1 Stunde 2,65 g wasserfreies Pyridin unter andauerndem kräftigen Rühren des Reaktionsmediums zu. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 Stunde bei der gleichen Temperatur und dann noch 2 Stunden bei Umgebungstemperatur. Man trennt das isolierte Polymere auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 ab. Die Eigenviskosität des so erhaltenen Vorpolymerisats beträgt 0,43, was anzeigt, daß das Molekulargewicht weniger hoch ist als das des nach Beispiel 1 erhaltenen Vorpolymerisats. Jedoch erhält man nach Herstellung eines Films aus diesem Vorpolymerisat auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise einen geschmeidigen Film mit ähnlichen Eigenschaften wie die des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Films aus Vorpolymerisat.

Beispiel 4

Man führt die Herstellung eines "Vorpolymerisats" und seine Cyclisierung zu Polybenoxazol wie in Beispiel 1 durch, verwendet jedoch an Stelle des Dihydroxy-3,3' benzidin das

Diamino-3,3' dyhydroxy-4,4' diphenylsulfon. Die Polykondensation wird unter Verwendung von 8 Millimol des Sulfons (2,2424g); 8 Millimol des Säurechlorids (2,3136g); 50 ccm N,N-Dimethylacetamid und 2,65 g wasserfreiem Pyridin durchgeführt. Die Eigenviskosität einer 5 %-igen Lösung in N,N-Dimethylacetamid bei 25°C des so erhaltenen Vorpolymerisats beträgt 0,38. Das erhaltene Vorpolymerisat ist halbflexibel und farblos. Das schliesslich erhaltene Polybenzoxazol ist ebenfalls farblos.

Beispiele 5 bis 8

Man stellt "Vorpolymerisate" (Polyhydroxyamide) durch Polykondensation unter Verwendung der gleichen molaren Anteile an Ausgangsverbindungen (8 Millimol) wie in Beispiel 4 und auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise her, wobei man jedoch an Stelle des Dihydroxy-3,3' benzidin die folgenden o-dihydroxylierten Diamine verwendet:

Beispiel 5: Diamino-3,3' dihydroxy-4,4' diphenyl

Beispiel 6: Diamino-3,3' dihydroxy-4,4' diphenyläther

Beispiel 7: Diamino-3,3' dihydroxy-4,4' benzophenon

Beispiel 8: Bis-(amino-3 hydroxy-4 phenyl)-1,3 adamantan

Die so erhaltenen "Vorpolymerisate" sind alle farblos oder nur sehr schwach gefärbt und in N,N-Dimethylacetamid löslich. Die Wärmestabilität der nach Cyclisierung erhaltenen entsprechenden Polybenzoxazole ist in allen Punkten mit derjenigen des nach dem Verfahren von Beispiel 1 erhaltenen Polybenzoxazols vergleichbar.

Beispiel 9 bis 11

Man geht wie in Beispiel 1 beschrieben vor, verwendet jedoch die folgenden Säuredichloride an Stelle des Dichlorids von

Dimethyl-1,3 dicarboxy-5,7 adamantansäure; es werden die gleichen Molanteile (8 Millimol) der Ausgangsverbindungen wie in Beispiel 4 verwendet.

Beispiel 9: Dichlorid von Dicarboxy-1,3 adamantansäure

Beispiel 10: Dichlorid von Dicarboxy-1,3' biadamantansäure

Beispiel 11: Dichlorid von Tetramethyl-3,3',5,5' dicarboxy-7,7' bi-adamantansäure

Die so erhaltenen "Vorpolymerisate" sind ebenso transparent und besitzen die gleiche Löslichkeit in N,N'-Dimethylacetamid wie das "Vorpolymerisat" von Beispiel 1 und die Wärme-stabilität der zum Schluß erhaltenen Polybenzoxazolfilme ist in allen Punkten mit derjenigen des Polybenzoxazolfilms von Beispiel 1 vergleichbar.

Beispiel 12

Man erhitzt unter vermindertem Druck (etwa 10 Torr) 50 g Phosphorsäure mit einem P_2O_5 -Gehalt von 83 Gew.-% auf eine Temperatur zwischen 190 und 200°C und zwar während einer Zeit, die zur Austreibung des größten Teils darin enthaltenem Sauerstoff ausreicht. Dann spült man die Atmosphäre des Behälters, in dem man gearbeitet hat, mit Stickstoff durch und läßt die Säure unter dauerndem Kontakt mit Stickstoff bis auf Raumtemperatur abkühlen.

Dann gibt man in den Behälter 2,162 g (10^{-2} Mol) Dihydroxy-3,3'-benzidin zu, erwärmt, stets unter einer Stickstoffatmosphäre, unter kräftigem Rühren den Inhalt des Behälters auf 100°C bis zur vollständigen Lösung des Amins. Man versetzt dann mit 2,203 g (10^{-2} Mol) Dimethyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan und bringt den Inhalt des Behälters allmählich

innerhalb 3 Stunden auf 100 bis 240°C, worauf man 1. Stunde auf dieser Temperatur, stets unter einer Stickstoffatmosphäre, hält.

Der Inhalt des Behälters wird auf 100°C abgekühlt, wo er dann in Form einer viskosen Lösung vorliegt, die man in 500 ccm heißes Wasser (95°C) schüttet. Dabei fällt eine feste Masse aus, die man mit einer warmen wässrigen 5 Gewichts%-igen Natriumcarbonatlösung und dann mit warmem Wasser bis zur vollständigen Neutralität des Waschwassers wäscht. Durch Infrarotspektrografie kann man den Feststoff als ein Polybenzoxazol identifizieren.

Beispiel 13

Man geht wie in Beispiel 12 vor, verwendet jedoch an Stelle des Dihydroxy-3,3'-benzidin 2,892 g (10^{-2} Mol) des Dichlorhydrats von Dihydroxy-3,3'-benzidin.

Beispiel 14

In einen mit Stickstoff ausgespülten Kolben gibt man eine homogene Mischung aus 2,162 g (10^{-2} Mol) Dihydroxy-3,3'-benzidin und 2,203 g (10^{-2} Mol) Dimethyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan. Man erhitzt den Kolbeninhalt rasch auf 270°C bei welcher Temperatur man ein Freiwerden von Wasser beobachtet. Der Kolbeninhalt wird 4 Stunden zwischen 270 und 280°C gehalten, worauf man seine Temperatur auf 350°C erhöht, und dann 2 Stunden unter einem Druck von 10^{-3} Torr auf dieser letzteren Temperatur hält. Man erhält dabei eine feste Masse, die man durch Infrarotspektrografie leicht als ein Polybenzoxazol identifizieren kann.

Beispiel 15

Man geht wie in Beispiel 14 vor, verwendet jedoch an Stelle des Dimethyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantans 3,725 g (10^{-2} Mol) des Diphenylesters von Dimethyl-1,3-dicarboxy-5,7-adamantan.

Ein Vergleich bestimmter Eigenschaften der nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Polybenzoxazole auf Adamantanbasis mit den entsprechenden Eigenschaften von aliphatischen und aromatischen Polybenzoxazolen bestätigt die Tatsache, daß diese ersteren Polymeren eine besonders interessante Kombination von Eigenschaften besitzen.

Tatsächlich ist das gemäß Beispiel 1 hergestellte Polybenzoxazol auf Adamantanbasis im Hinblick auf seine Wärme-
stabilität einem aliphatischen Polybenzoxazol überlegen, das durch äquimolare Reaktion des Dihydroxy-3,3'-benzidins mit Sebacinsäure erhalten wurde und praktisch ebenso gut wie ein aromatisches Polybenzoxazol, das durch äquimolare Reaktion von Dihydroxy-3,3'-benzidin mit Isophthalsäure erhalten wurde, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

Art des Polybenzoxazols	Temperatur des Beginns der Zersetzung in Luft (C°)	Temperatur bei welcher der Gewichtsverlust durch die Zersetzung in Luft 10% des Ausgangsgewichts beträgt (C°)
Polybenzoxazol nach Beispiel 1	400	465
aliphatisches Polybenzoxazol	300	330
aromatisches Polybenzoxazol	450	550

Was die Farbe anbetrifft, so sind die Adamantanpolybenzoxazole farblos oder nur schwach gefärbt, während die aromatischen Polybenzoxazole und die aliphatischen Polybenzoxazole mit ungesättigten aliphatischen Gruppen eine intensive Färbung von gelb bis rot-braun aufweisen.

Beispielsweise sind die durch äquimolare Reaktion der folgenden Verbindungen erhaltenen aromatischen oder aliphatischen Polybenzoxazole jeweils wie folgt gefärbt:

Art der Ausgangsverbindungen	Farbe des Endprodukts
Dihydroxy-3,3'-benzidin und Dichlorid von Isophthalsäure	gelb
Dihydroxy-3,3'-benzidin und Dichlorid von Terephthalsäure	intensiv gelb
Dihydroxy-3,3'-benzidin und Dichlorid von Malein-oder Fumarsäure	rot-braun

Was die Löslichkeit anbetrifft, so sind die aromatischen Polybenzoxazole nur in konzentrierter Schwefelsäure löslich, während die von Adamantan abgeleiteten Polybenzoxazole zwar auch in Schwefelsäure, jedoch auch in der Wärme in bestimmten organischen Verbindungen löslich sind, z.B. in metha-Kresol, Nitrobenzol und sogar schwach löslich in anderen weniger starken Lösungsmitteln, z.B. in N-Methylpyrrolidon und Anisol.

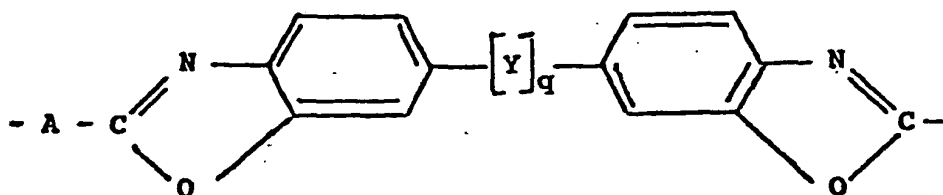
Was schliesslich die mechanischen Eigenschaften anbelangt, so besitzen die Polybenzoxazole auf Adamantanbasis bessere

Eigenschaften als di aromatischen Polybenzoxazole mit analoger Struktur, insbesondere was die relativen Werte der Elastizität und der Bruchspannung anbelangt, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

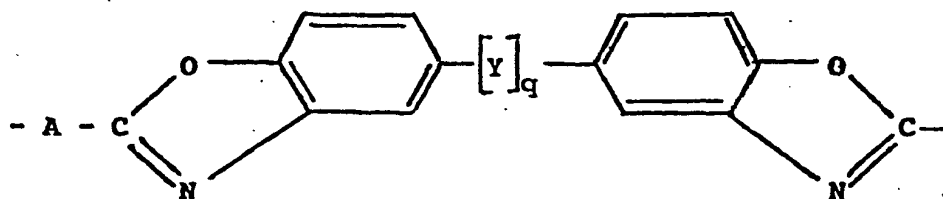
Art des Polybenzoxazols	Bruchspannung (kg/cm ²)	Bruchdehnung (%)
durch äquimolare Reaktion von Dihydroxy-3,3'-benzidin und des Dichlorids von Isophthalsäure erhaltenes aromatisches Polybenzoxazol	900	2,6
gemäß Beispiel 1 erhaltenes Polybenzoxazol auf Adamantan- basis	1050	7,6

Patentansprüche

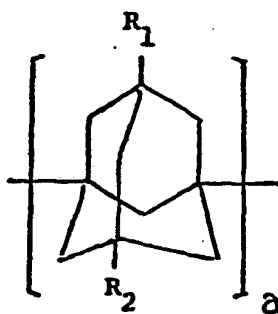
1. Aus macromolekulare Ketten bildenden wiederkehrenden Einheiten bestehende Polybenzoxazole entsprechend einer der beiden Formeln



und

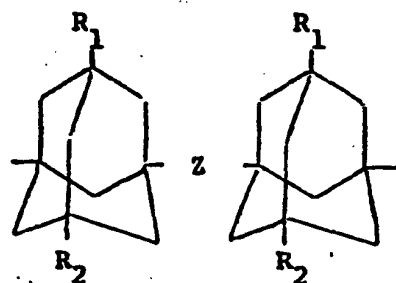


worin Y ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe und q 0 oder 1 bedeutet und A eine zweiwertige organische Gruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe A einer der beiden folgenden Formeln entspricht



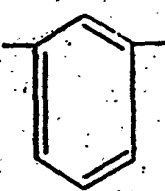
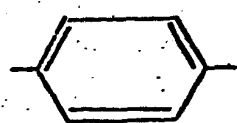
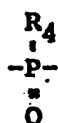
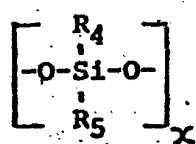
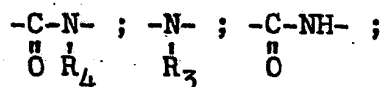
und

309883/0996

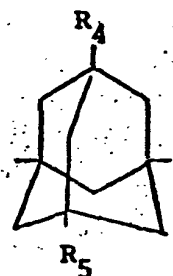


worin a eine ganze Zahl von höchstens 3, R_1 und R_2 Wasserstoff, Alkyl mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, CF_3 , $Si(R_3)_3$, Adamantyl, Phenyl, Alkoxy mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, $-O-Si(R_3)_3$, worin R_3 ein Phenylrest oder ein Alkylrest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen ist, bedeuten und Z ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe ist.

2. Polybenzoxazole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das Z $-CF_2-$; $-O-$; $-S-$; $-SO_2-$; $-C(=O)-$; $-C(=O)-O-$;



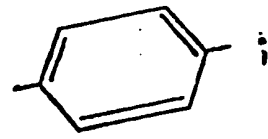
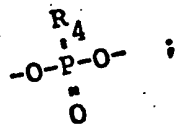
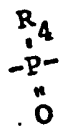
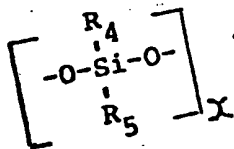
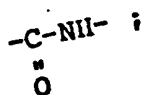
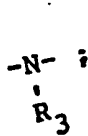
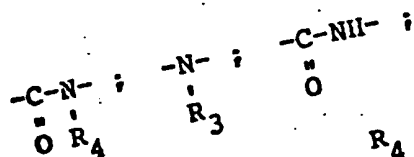
oder



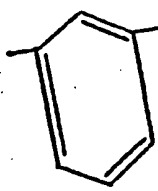
oder eine thermostabile Kombination dieser Atome oder Gruppen ist, worin R_4 und R_5 jeweils eine Alkyl- oder

Alkoxygruppe mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Phenoxygruppe sind und x eine ganze Zahl von höchstens 3 darstellt.

3. Polybenzoxazole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Y $-\text{CF}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{C}-$; $-\text{C}-\text{O}-$;



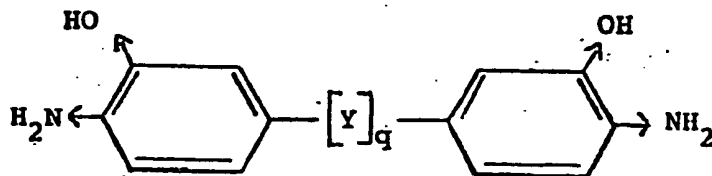
oder



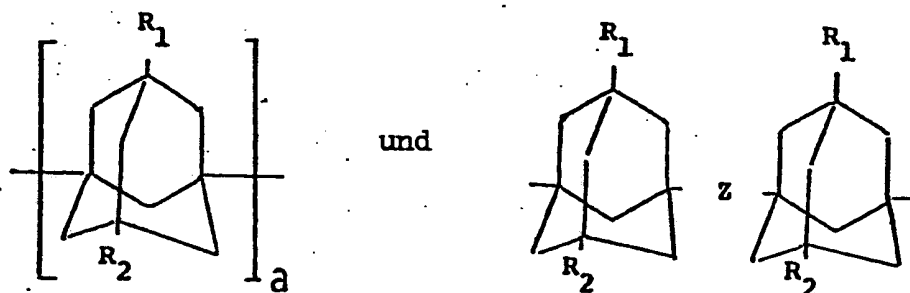
oder eine thermostabile Kombination dieser Atome oder Gruppen bedeutet, worin R_4 und R_5 jeweils eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Phenoxygruppe bedeuten und x eine ganze Zahl von höchstens 3 ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Polybenzoxazolen, wobei man in äquimolaren Anteilen mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel $\text{X} - \text{C}(\text{O}) - \text{A} - \text{C}(\text{O}) - \text{X}$ worin A eine zweiwertige organische Gruppe und X ein Hal

oder eine Gruppe der Formel $-OR$ bedeutet, worin R , H , Alkyl mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl ist, mit mindestens einem aromatischen Bis-ortho-hydroxyamin der allgemeinen Formel



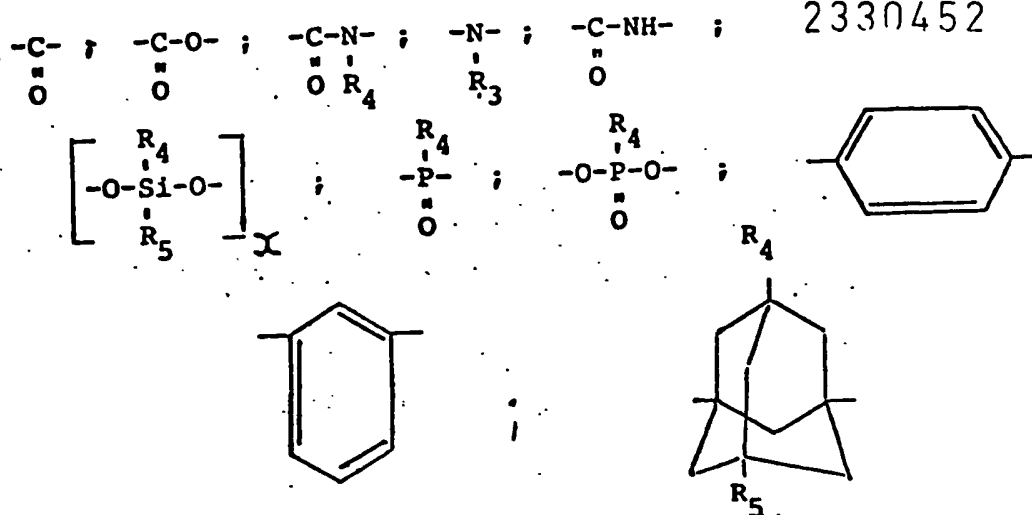
reagieren läßt, wobei die Pfeile eine Isomerie anzeigen, Y ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe ist und q 0 oder 1 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe A einer der beiden folgenden Formeln entspricht:



worin a eine ganze Zahl von höchstens 3, R_1 und R_2 Wasserstoff, Alkyl mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, CF_3 , $Si(R_3)_3$, Adamantyl, Phenyl, Alkoxy mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen, $-O-Si(R_3)_3$, worin R_3 ein Phenylrest oder ein Alkylrest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen ist, bedeuten und Z ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe ist.

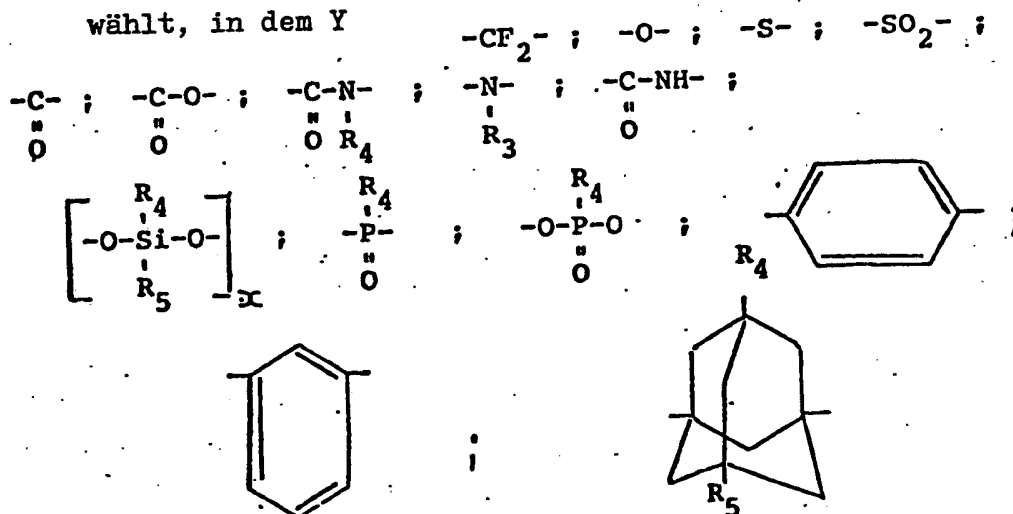
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel $X - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - A - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - X$

eine solche gewählt wird, in welcher Z $-CF_2-$; $-O-$; $-S-$; $-SO_2-$;



oder eine thermostabile Kombination dieser Atome oder Gruppen ist, worin R_4 und R_5 jeweils eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Phenoxygruppe bedeuten und x eine ganze Zahl von höchstens 3 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatisches Bis-ortho-hydroxyamin ein solches wählt, in dem Y



oder eine thermostabile Kombination dieser Atome oder Gruppen bedeutet, worin R_4 und R_5 jeweils eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen oder

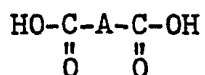
eine Phenyl- oder Phenoxygruppe bedeuten und x eine ganze Zahl von höchstens 3 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als erste Ausgangsverbindung eine der Formel
$$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{A}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$

wählt, worin X ein Halogenatom ist und daß man die Reaktion in zwei verschiedenen Phasen vor sich gehen läßt, wovon die erste in einer in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführten Polykondensation besteht, wobei das Lösungsmittel mindestens eine der Ausgangsverbindungen bei einer Temperatur zwischen -20 und 200°C lösen kann und wovon die zweite Phase in einer intramolekularen Cyclisierung des durch Polykondensation erhaltenen Produkts besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polykondensation in Anwesenheit mindestens einer organischen Base durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Base ein tertiäres Amin verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Amin Pyridin oder Triäthylamin verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Cyclisierung des Polykondensationsprodukts dieses in Form eines dünnen Films bringt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 250 und 400°C bewirkt.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclisierung unter gleichzeitiger mechanischer Spannung des Films durchführt.
14. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als erste Ausgangsverbindung mindestens eine Dicarbonsäure der allgemeinen Formel



- verwendet, und daß man die Reaktion dieser Verbindung mit mindestens einem freien Bis-ortho-hydroxyamin bei einer Temperatur von mindestens gleich 100°C und höchstens gleich 250°C in einem Reaktionsmedium bewirkt, das eine ausreichende Menge mindestens eines Dehydratationsmittels enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Dehydratationsmittel eine Polyphosphorsäure verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von mindestens gleich 200°C und höchstens gleich 350°C in Abwesenheit eines anderen Lösungsmittels als die Ausgangsverbindungen durchführt.

DOCKET NO: MLH-12666
SERIAL NO: _____
APPLICANT: Andreas Walth, et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.
P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100
